

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181494

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C11D 7/60
C11D 1/72
C11D 3/37
C11D 7/08
C11D 7/26
H01L 21/304

(21)Application number : 09-358117

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : KITAZAWA KOZO
HORIO YASUNORI

(54) DETERGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent composition having excellent cleanability of a semiconductor substrate or a semiconductor element stuck with solid fine particles and oily stain and slight in foaming properties and to provide a method for cleaning, having excellent cleanability of a semiconductor substrate or a semiconductor element stuck with solid fine particles and oily stain and slight in foaming properties.

SOLUTION: This detergent composition for a semiconductor substrate or a semiconductor element contains a polycarboxylic acid compound comprising at least one selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and maleic acid as a monomer component, obtained by using ≥ 20 mol.% of the monomer component based on the whole monomer components and having 500-150,000 weight-average molecular weight. The method for cleaning a semiconductor substrate or a semiconductor element comprises cleaning by using this detergent composition.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

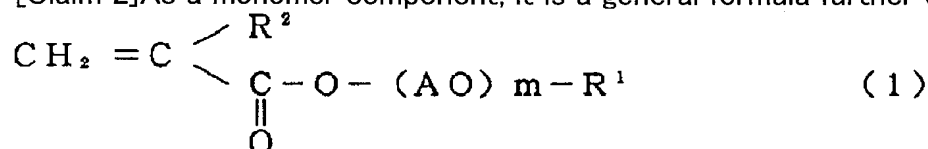
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

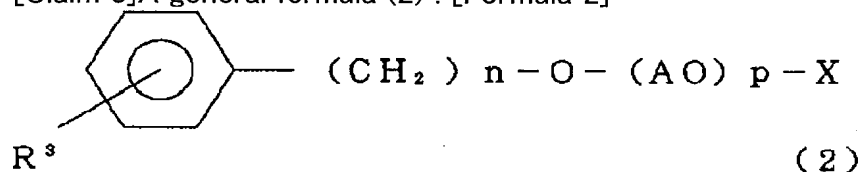
[Claim 1]At least one sort chosen from a group which consists of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid is used as a monomer component, this monomer component -- more than 20 mol % of the amount of total-monomers ingredient used -- an object for semiconductor substrates or a detergent composition for semiconductor devices in which weight average molecular weight produced by using contains a polycarboxylic acid compound of 500-150,000.

[Claim 2]As a monomer component, it is a general formula further (1). : [Formula 1]



(R¹ shows a hydrocarbon group with a hydrogen atom and 1-18 carbon atoms, or an acyl group with 1-18 carbon atoms among a formula.) R² shows a hydrogen atom or a methyl group. AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. m shows the integer of 1-100. the compound shown -- 5-70-mol% of the amount of the total-monomers ingredient used -- the detergent composition according to claim 1 to be used.

[Claim 3]A general formula (2) : [Formula 2]



(R³ shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-5 carbon atoms, or an alkenyl group with 2-5 carbon atoms among a formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. n shows the integer of 0-2. p shows the integer of 1-8. The compound shown and general formula (3):R⁵-O-(AO)_p-X (3)

(R⁵ shows an alkyl group with 1-6 carbon atoms, an alkenyl group with 2-6 carbon atoms, or an acyl group with 1-6 carbon atoms among a formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. p shows the integer of 1-8. The detergent composition according to claim 1 or 2 which contains further at least one sort chosen from the group which consists of a compound shown.

[Claim 4]claims 1-3 which contain a nonionic surface active agent further -- either -- a detergent composition of a statement.

[Claim 5]A nonionic surface active agent is general formula (4):R⁷-O-(AO)_r-X (4).

(R⁷ shows an alkyl group with 8-18 carbon atoms, an alkenyl group with 8-18 carbon atoms, an acyl group with 8-18 carbon atoms, or an alkylphenol group with 14-18 carbon atoms among a

formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. r shows an integer of 3-35. The detergent composition according to claim 4 which is a compound shown.

[Claim 6]claims 1-5 whose pH at least one sort chosen from a group which consists of chloride, sulfuric acid, nitric acid, fluoric acid, formic acid, and acetic acid is contained further, and is 0.1-6 -- either -- a detergent composition of a statement.

[Claim 7]claims 1-5 whose pH at least one sort chosen from a group which consists of ammonia, amino alcohol, tetramethylammonium hydroxide, Kolin, and a potassium hydrate is contained further, and is 8-14 -- either -- a detergent composition of a statement.

[Claim 8]a claim -- a cleaning method of a semiconductor substrate or a semiconductor device washed using a detergent composition of a statement one to 7 either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a detergent composition with little fizz effective in removal of the organic or inorganic detailed foreign matter used when forming a semiconductor device on substrates for semiconductors, such as a silicon wafer, and oil, and the cleaning method using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]The performance accelerates more the semiconductor device represented by the silicon semiconductor, It is integrated highly that market needs, such as high-sensitivity-izing or a miniaturization, should be satisfied, Minuteness making also of the lower limit of the circuit pattern is carried out from the 10-micron meter of 1KDRAM to the 0.8-micron meter of four mega DRAM, and the minuteness making to the 0.15-micron meter of 1 more giga DRAM is predicted. These semiconductor devices are manufactured after smoothing of substrates, such as a silicon wafer, and defecation by carrying out multiple-times ***** of the processes, such as semiconductor formation by a resist application, exposure, development, etching, resist removal, and ion doping, and performing them.

[0003]If it works by this semiconductor device manufacturing process while the foreign matter had remained on the substrate or the element, Troubles, such as producing the lattice deficit of a substrate, or entering between an open circuit of the bad insulation of an oxide film, the abnormal projections of an epitaxial film, a stacking fault, or wiring and wiring of particles, and causing a short circuit and leak, occur, and the fall of poor quality and a production yield is caused. The degree of location of a semiconductor device goes up, and such a tendency appears more strongly [as a circuit pattern carries out minuteness making]. Therefore, development of the new removal method of the fine foreign matter mentioned above in order to suppress the quality deterioration and yield lowering of a product accompanying the minuteness making of a circuit pattern was desired strongly.

[0004]Various kinds of tailing methods are proposed that it should correspond to such a situation. There is a cleaning method proposed from RCA in 1970 in the typical method. Dipping treatment of the wafer is first carried out with the mixed liquor of an ammonia solution and hydrogen peroxide, and, subsequently the outline carries out dipping treatment of the wafer with the mixed liquor of chloride and hydrogen peroxide, and adds fluoric acid solution processing and pure water processing if needed before and after these processings.

[0005]However, although various kinds of particles can be made to secede from this method from the surface of a wafer with power, such as etching, since the power of preventing the reattachment of the particles from which it seceded is weak, sufficient removal nature may not necessarily be obtained. Then, although washing processing, post-processing, or a rinse was performed and the trial which makes target cleanliness profitably like also occurred using two or more processing tubs, sufficient detergency was not necessarily acquired. Since etching ability was barred with the oil film when the compound pollution thing of oily dirt and particles adheres especially, removal of this compound pollution thing was very difficult.

[0006]Various methods are proposed that such a problem should be solved. For example, a

surface-active agent is added to the treating solution as a penetrant remover at JP,6-41770,A, A method of maintaining the zeta-potential of the particles in a treating solution below to a fixed value, a cleaning method which uses chelating agents, such as EDTA, for JP,6-216098,A, The detergent composition which blended the third class ammonium salt of fluoro alkyl sulfonic acid is indicated by JP,7-62386,A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, even if it enforced these detergents and cleaning methods, removal of dirt when particle removal, especially oily dirt are adhered or intermingled was not enough, and it foamed to use of the surface-active agent at the time of washing work and waste water treatment, and the new problem of reducing workability was generated. For this reason, the problem of increase of the cost for washing in manufacture of a semiconductor device, the fall of a production yield, and a fall of productivity had turned into a still big problem. Therefore, the purpose of this invention is to excel in the detergency of the semiconductor substrate or semiconductor device to which solid state particles and oily dirt adhered, and to provide a detergent composition with little foaming. Furthermore, the purpose of this invention is to excel in the detergency of the semiconductor substrate or semiconductor device to which solid state particles and oily dirt adhered, and to provide a cleaning method with little foaming.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Then, this invention persons invented very effective detergent composition and cleaning method as a result of examination so that they may find out a detergent composition and a cleaning method which are excellent in the removal nature of solid state particles to which solid state particles or oily dirt adhered, and detergency and, as for which foaming in washing or a draining process becomes empty which are not.

[0009]Namely, a gist of this invention, [1]At least one sort chosen from a group which consists of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid is used as a monomer component, this monomer component -- more than 20 mol % of the amount of total-monomers ingredient used -- an object for semiconductor substrates or a detergent composition for semiconductor devices in which weight average molecular weight produced by using contains a polycarboxylic acid compound of 500-150,000, [2]Above[1]It is related without a cleaning method of a semiconductor substrate or a semiconductor device washed using a detergent composition of a statement.

[0010]

[Embodiment of the Invention]The detergent composition and cleaning method of this invention are applied to the semiconductor device formed on this substrate as opposed to semiconductor substrates, such as a glass panel in a silicon wafer, the wafer of a chemicals semiconductor, and a liquid crystal panel.

[0011]1. The object for semiconductor substrates or the detergent composition for semiconductor devices of detergent composition this invention, At least one sort chosen from the group which consists of acrylic acid, methacrylic acid, and maleic acid is used as a monomer component (referred to as "monomer component A"), this monomer component -- more than 20 mol % of the amount of the total-monomers ingredient used -- the weight average molecular weight produced by using contains the polycarboxylic acid compound of 500-150,000. Especially the detergent composition containing said polycarboxylic acid compound is excellent in the detergency of the particle dirt on a semiconductor substrate and a semiconductor device, and there is little foaming at the time of use, and it is excellent also in washing work nature.

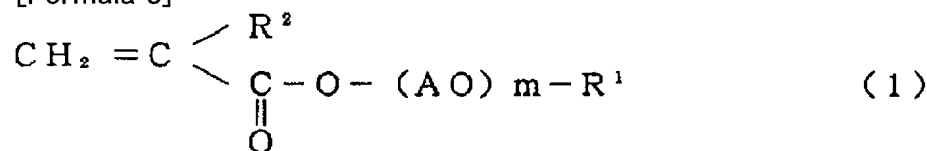
[0012]More than 20 mol % of the amount of a viewpoint to the total-monomers ingredient used of the amount of the total used of monomer component A that prevents aggravation of the detergency of the particle dirt due to a water-soluble fall is preferred, and more than its 50 mol % is more preferred, and it is desirable. [especially not less than 80% of]

[0013]As a polycarboxylic acid compound in this invention, the thing beyond 70 mol % has the more preferred rate that the acrylic acid of the total-monomers ingredients and maleic acid occupy from a viewpoint of particle removal nature. Also in it, especially the case where the mole ratios of acrylic acid/maleic acid are $9 / 1 - 5 / 5$ is preferred.

[0014]From a viewpoint of obtaining sufficient particle removal nature, the weight average molecular weight of said polycarboxylic acid compound is 500 or more, and 1000 or more are more preferred. From a viewpoint of preventing cohesiveness's appearing and particle removal nature falling, it is 150,000 or less, as for this weight average molecular weight, 100,000 or less are more preferred, and 50,000 especially or less are preferred.

[0015]It is a general formula further as a monomer component from a viewpoint of raising the detergency of particles (1). : [0016]

[Formula 3]



[0017](R¹ shows a hydrocarbon group with a hydrogen atom and 1-18 carbon atoms, or an acyl group with 1-18 carbon atoms among a formula.) R² shows a hydrogen atom or a methyl group. AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. m shows an integer of 1-100. a compound (referred to as "monomer component B".) shown -- 5-70-mol% of the amount of total-monomers ingredient used -- it is preferred to use it.

[0018]In said general formula (1), R¹ may be a straight chain, may be branched chain, may be saturation, may be unsaturated, may contain an aromatic ring or an alicyclic ring, and does not need to contain it.

[0019]As an example of a hydrocarbon group with said 1-18 carbon atoms, For example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a butyl group, An isobutyl group, a hexyl group, an octyl group, a 2-ethylhexyl group, a decyl group, An isodecyl group, a tridecyl group, a stearyl group, an oleyl group, a vinyl group, benzyl, a phenylethyl group, a phenyl group, a methylphenyl group, an ethyl phenyl group, an isobutyl phenyl group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned. As an example of an acyl group with said 1-18 carbon atoms, a formyl group, an acetyl group, a propionyl group, a butyryl group, an isobutyryl group, a hexanoyl group, an octyl group, etc. are mentioned, for example. R¹ has [among these] a preferred hydrocarbon group of a viewpoint of particle removal nature to a hydrogen atom or 1-8 carbon atoms.

[0020]In said general formula (1), m shows the number of addition mols of AO, one or more is preferred from a viewpoint of the removal nature of particles, two or more are more preferred, and three especially or more are preferred. 100 or less are preferred from a viewpoint of the removal nature of particles, 40 or less are more preferred, and 20 especially or less are preferred. When m is two or more, as AO, it may consist of an ethyleneoxide independent, and may consist of a propylene oxide independent, and both may be contained. When both are included, it may be random, and each may combine ethyleneoxide and propylene oxide, or it may join together with block like shape, but as for a mole ratio of ethyleneoxide and propylene oxide in a molecule, from a viewpoint of particle removal nature, 99 / 1 - 50/50 are preferred.

[0021]From a viewpoint of the removal nature of particles, more than 5 mol % of the amount of total-monomers ingredient used of the amount of monomer component B used is preferred, and more than its 10 mol % is more preferred. From a viewpoint of the removal nature of particles, less than 70 mol % of the amount of total-monomers ingredient used of the amount of monomer component B used is preferred, and less than its 40 mol % is more preferred.

[0022]A compound of further others may be used as a monomer component of a polycarboxylic acid compound. Specifically Acrylic acid isobornyl, methyl acrylate, ethyl acrylate, Acrylic acid propyl, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid aminoethyl ester, acrylic acid 4-hydroxybutyl, A derivative of acrylic acid, such as acrylic acid lauryl, acrylamide, and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid; Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid isobutyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic acid aminoethyl ester, methacrylic acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl methacrylate, methacrylamide, and 2-methacrylamide 2-methylpropanesulfonic acid, Methacrylic acid propyl, cyclohexyl methacrylate, benzyl

methacrylate, A derivative of methacrylic acid, such as dimethylaminoethyl methacrylate; olefin; styrene with 2-18 carbon atoms, such as ethylene, propylene, butylene, octene, diisobutylene, and decene, a styrene derivative, etc. are mentioned.

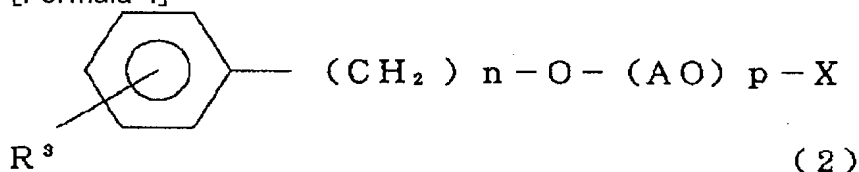
[0023]Although a counter ion in particular of the aforementioned polycarboxylic acid compound is not limited, a with a molecular weight of 300 or less nitrogen-containing compound is preferred. To ammonia, alkylamine, or poly alkyl polyamine, for example, ethyleneoxide, Monoethanolamine, diethanolamine which added propylene oxide etc., Triethanolamine, methylethanol amine, mono- propanolamine, Amino alcohol, such as dipropanolamine, tripropanolamine, methyl propanolamine, monobutanol amine, and aminoethylethanolamine; quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and Kolin, etc. are mentioned.

[0024]A viewpoint to 0.01% of the weight or more which demonstrates the features, such as the removal nature of particles and low-foaming property, of a detergent composition of quantity of a polycarboxylic acid compound in a detergent composition of this invention is preferred, and its 0.1 % of the weight or more is more preferred. From viewpoints of cleaning cost, waste-water-treatment nature, etc., 15 or less % of the weight is preferred, and 5 or less % of the weight is more preferred.

[0025]Furthermore, a detergent composition of this invention may contain a compound shown by compound shown by a general formula (2), and/or a general formula (3). A detergent composition containing this compound, without spoiling particle removal nature, low-foaming property, etc., Detergency over the humid perviousness of a cleaning component to a semiconductor substrate, a semiconductor device, etc. and oily dirt, etc. improve, and outstanding oily dirt removal nature particle removal nature etc. are obtained to particle dirt to which especially oily dirt adhered.

[0026]A compound shown by said general formula (2) is a lower type. : [0027]

[Formula 4]



[0028](R³ shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-5 carbon atoms, or an alkenyl group with 2-5 carbon atoms among a formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. n shows the integer of 0-2. p shows the integer of 1-8. It is a compound shown.

[0029]In said general formula (2), the thing of an alkyl group with R³ hydrogen atom and 1-3 carbon atoms or an alkenyl group with 2-3 carbon atoms is preferred from a viewpoint of detergency. When R³ is an alkyl group or an alkenyl group, since the compound shown by a general formula (2) becomes easy to foam when the number of carbon atoms is six or more, it is not desirable. It may be random, and the portion of (AO) may contain ethyleneoxide and propylene oxide, and may contain them with a block. When the viewpoint of solubility and rinse nature to X is an alkyl group or an acyl group, the number of carbon atoms has four or less preferred number. [as opposed to water in X] The thing of X of an alkyl group with a hydrogen atom and 1-2 carbon atoms or an acyl group with 1-2 carbon atoms is more preferred from a viewpoint of detergency. The number of addition mols of AO is shown, and from a viewpoint of detergency over oily dirt, p is an integer of 1-8 and is an integer of 2-6 preferably.

[0030]As a compound shown by said general formula (2), Specifically Phenol, methyl phenol, isopropyl phenols, Isobutylphenol, ethylphenol, vinylphenol, benzyl alcohol, Alkylene oxide adduct etc. in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to phenols and alcohols, such as methylbenzyl alcohol, ethylbenzyl alcohol, isopropylbenzyl alcohol, and phenyl ethyl alcohol, are mentioned. For example, alkylene chloride, acetic acid, etc., such as methylene chloride, are made to react to this alkylene oxide adduct, and a compound which made a portion of X an alkyl group and an acyl group is also contained in a compound shown by a general formula (2).

[0031]A compound shown by a general formula (3) is lower type: $R^5-O-(AO)_p-X$ (3).

(R^5 shows an alkyl group with 1-6 carbon atoms, an alkenyl group with 2-6 carbon atoms, or an acyl group with 1-6 carbon atoms among a formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. p shows an integer of 1-8. It is a compound shown.

[0032]As for the number of carbon atoms of a viewpoint of controlling fizz to R^5 , in a general formula (3), six or less are preferred. R^5 has an alkyl group with 3-6 carbon atoms, or a more preferred alkenyl group with 3-6 carbon atoms from a viewpoint of detergency. It may be random, and a portion of (AO) may contain ethyleneoxide and propylene oxide, and may contain them with a block. When a viewpoint of solubility and rinse nature to X is an alkyl group or an acyl group, the number of carbon atoms has four or less preferred number. [as opposed to water in X] A thing of X of an alkyl group with a hydrogen atom and 1-2 carbon atoms or an acyl group with 1-2 carbon atoms is more preferred from a viewpoint of detergency. Integer of p of 2-6 is preferred.

[0033]As a compound shown by a general formula (3), specifically, Methanol, ethanol, isopropanol, butanol, amyl alcohol, Alkylene oxide adduct etc. in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to alcohol, such as a hexanol, vinyl alcohol, 1-propenyl alcohol, and 1-butenyl alcohol, are mentioned. For example, alkylene chloride, acetic acid, etc., such as methylene chloride, are made to react to this alkylene oxide adduct, and a compound which made a portion of X an alkyl group and an acyl group is also contained in a compound shown by a general formula (3).

[0034]Since a compound shown by compound shown by a general formula (2) and a general formula (3) has little fizz, it can suppress foaming at the time of use of a detergent composition obtained. Therefore, a detergent composition of this invention has workability and good waste-water-treatment nature, and they are preferred.

[0035]When using together a compound shown by compound shown in a polycarboxylic acid compound by a general formula (2), and/or a general formula (3), the feature of each compound appears synergistically and better detergency is demonstrated.

[0036]It is a weight ratio although a ratio in particular of a compound shown by a general formula (2) and a compound shown by a general formula (3) is not limited here, [A compound shown by a general formula (2)] / [A compound shown by a general formula (3)] has the preferred range of $8/2 - 2/8$.

[0037]Furthermore, a detergent composition of this invention may contain a nonionic surface active agent. A detergent composition containing this nonionic surface active agent has the perviousness of a cleaning component to a semiconductor substrate or a semiconductor device, and better detergency over oily dirt, and the removal nature of particles, its dispersibility, etc. improve as a result.

[0038]As this nonionic surface active agent, a compound contained in each group of the following (a) group, the (b) group, or the (c) group, a compound further shown by a general formula (4), etc. are mentioned, for example. As a nonionic surface active agent, a kind may be used independently, and two or more sorts may be mixed and used. Next, an example of a compound contained in each group of the (a) group, the (b) group, or the (c) group is shown.

[0039]Group : (a) A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to alcohol of saturation of a straight chain or branched chain which has a hydrocarbon group with 7-22 carbon atoms, or an unsaturation, A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to amine of saturation of a straight chain or branched chain which has a hydrocarbon group with 1-22 carbon atoms, or an unsaturation, And a compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to fatty acid of saturation of a straight chain or branched chain which has a hydrocarbon group with 1-22 carbon atoms, or an unsaturation.

[0040]Group : (b) A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to polyhydric alcohol with 2-10 carbon atoms, A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to polyamine with 2-10 carbon atoms, and a compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to multivalent fatty acid with 2-10 carbon

atoms.

[0041]Group : (c) A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to alkylphenol (however, the number of carbon atoms of an alkyl group is six or more.), A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to styrene-ized phenol, A compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to benzyl-ized phenol, and a compound in which ethyleneoxide and/or propylene oxide were added to naphthol.

[0042]For example, alkylene chloride with 1-4 carbon atoms, fatty acid with 1-4 carbon atoms, etc. are made to react to a compound contained in the (a) group, the (b) group, and the (c) group, and a compound which made the terminal part an alkyl group and an acyl group is also contained in a nonionic surface active agent here.

[0043]A detergent composition of this invention containing a compound shown by a general formula (4) is excellent in the removal nature of oily dirt, and its removal nature of particles to which especially oily dirt adhered is good.

[0044]A compound shown by a general formula (4) is $R^7-O-(AO)_r-X$ (4).

(R^7 shows an alkyl group with 8-18 carbon atoms, an alkenyl group with 8-18 carbon atoms, an acyl group with 8-18 carbon atoms, or an alkylphenol group with 14-18 carbon atoms among a formula.) AO shows ethyleneoxide and/or propylene oxide. X shows an alkyl group with a hydrogen atom and 1-4 carbon atoms, or an acyl group with 1-4 carbon atoms. r shows an integer of 3-35. It is a compound shown.

[0045]In said general formula (4), R^7 has an alkyl group with 8-14 carbon atoms, an alkenyl group with 8-14 carbon atoms, an acyl group with 8-14 carbon atoms, or a preferred alkylphenol group with 14-16 carbon atoms from a viewpoint of detergency. It may be random, and a portion of (AO) may contain ethyleneoxide and propylene oxide, and may contain them with a block.

[0046]X has an alkyl group with a hydrogen atom and 1-2 carbon atoms, or a preferred acyl group with 1-2 carbon atoms. Integer of r of 6-25 is more preferred from a viewpoint of detergency. There is little foaming and a ratio of ethyleneoxide to propylene oxide has [a thing of the range of $9/1 - 5/5$] a preferred portion of (AO) at a mole ratio.

[0047]As a nonionic surface active agent shown by said general formula (4), Specifically 2-ethylhexanol, octanol, decanol, Isodecyl alcohol, tridecyl alcohol, lauryl alcohol, A compound etc. which added ethyleneoxide and/or propylene oxide to alcohols, such as myristyl alcohol, stearyl alcohol, oleyl alcohol, octylphenol, nonyl phenol, and dodecylphenol, phenols, etc. are mentioned. For example, alkylene chloride, such as methylene chloride, acetic acid, etc. are made to react to this alkylene oxide adduct, and a compound which made a portion of X an alkyl group and an acyl group is also contained in a nonionic surface active agent shown by a general formula (4).

[0048]When ingredients, such as a compound shown by a general formula (2), a compound shown by a general formula (3), and a nonionic surface active agent, contain in a detergent composition, a total content in particular of a starting ingredient in a detergent composition is not what is limited, A detergent composition of this invention which starts when washing a washed object can be diluted suitably, and can be used.

[0049]As for a detergent composition of this invention, corresponding to the washing purpose, pH of a detergent composition may be adjusted suitably. An acid thing of a detergent composition of a viewpoint to this invention from which a metal impurity is removed more effectively is preferred. At least one sort specifically chosen from a group which consists of chloride, sulfuric acid, nitric acid, fluoric acid, formic acid, and acetic acid is contained further, and the pH of a detergent composition of 0.1-6 is preferred. In this case, as for pH of a detergent composition, 1-3 are more preferred.

[0050]From a viewpoint of removing particles more effectively, an alkaline thing of a detergent composition of this invention is preferred. At least one sort specifically chosen from a group which consists of ammonia, amino alcohol, tetramethylammonium hydroxide, Kolin, and a potassium hydrate is contained further, and the pH of a detergent composition of the range of 8-14 is preferred. In this case, as for pH of a detergent composition, 10-13 are more preferred.

[0051]As amino alcohol, for example Monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, methylethanol amine, methyldiethanolamine, mono- propanolamine, dipropanolamine,

tripropanolamine, methyl propanolamine, methyl dipropanolamine, aminoethylethanolamine, etc. are mentioned. This amino alcohol may be used independently, may mix two or more sorts and may be used.

[0052]A detergent composition of this invention is a range which does not spoil the characteristic of this invention, and can blend a defoaming agent of a silicon system, a chelating agent like EDTA, alcohols, glycol ether, an antiseptic, an antioxidant, etc.

[0053]A detergent composition of this invention may be used at which process of a manufacturing process of a semiconductor device or a semiconductor substrate. If it illustrates, a washing process; semiconductor device manufacturing process before wrapping of a silicon wafer, or washing process; semiconductor device manufacture after a polishing process, For example, it can be used by semiconductor device manufacturing processes, such as washing process;TFT type liquid crystal display panels after resist development, dry etching, wet etching, dry ashing, and resist removing, before and behind CMP treatment and CVD treatment, etc.

[0054]A detergent composition of this invention can be easily prepared by mixing each of above-mentioned ingredients etc.

[0055]2. A cleaning method of cleaning method this invention is the method of washing a semiconductor substrate or a semiconductor device using a detergent composition of this invention. When washing using a detergent composition of this invention, 1 polycarboxylic acid compound, 2) A compound shown by a general formula (2), a compound shown by three general formulas (3), And it is preferred that a total content of 4 nonionic surface active agents washes at 0.001 to 20 % of the weight from viewpoints of particle removal nature, detergency, etc., It is more preferred to wash at 0.01 to 20 % of the weight, it is still more preferred to wash at 0.05 to 10 % of the weight, and especially a thing to wash at 0.1 to 5.0 % of the weight is preferred.

[0056]Especially as a cleaning means which can be used for this invention, it is not limited and publicly known means, such as spray washing in liquid among washing using rotation of soak cleaning, rocking washing, a spinner, etc., paddle washing, and mind and ultrasonic cleaning, and brush washing, can be used. This cleaning means may be carried out independently and may be carried out combining plurality. It may wash a semiconductor substrate or one semiconductor device at a time by one washing operation, and it may wash two or more sheet number. One or plural may be sufficient as the number of cleaning tanks used in the case of washing. Although temperature in particular of a detergent composition at the time of washing is not limited, it is preferred safety and in respect of operability. [of the range of 20-100 **]

[0057]

[Example]next, about this invention, although it is alike, and it is based and explains still in detail, this inventions are not an example and a thing limited to this example.

[0058]The silica particle (particle diameter of 0.5-2 micrometers) which assumed an abrasive grain child and the wear particles of the silicon wafer to the beaker of 2 l. of preparation of Examples 1-19, the comparative example 1 - 41. contamination liquid was scattered to the ultrapure water of 1500mL by the quantity used as 2 % of the weight, and contamination liquid (A) was prepared. Next, 1.0g of oleic acid butylester supposing machine oil mist was added to contamination liquid (A), and contamination liquid (B) was prepared.

[0059]2. The detergent composition of the presentation (a numerical value is weight %) shown in Table 3 - 5 was prepared using the compound shown in the preparation Table 1 and 2 of a detergent composition and a penetrant remover.

[0060]

[Table 1]


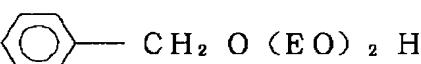
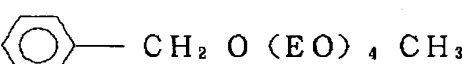
表 1

No.	使用モノマー成分	反応モル比	重量平均分子量	対イオン
A	アクリル酸	—	3,000	アンモニウム
B	アクリル酸	—	30,000	アンモニウム
C	メタクリル酸	—	70,000	ジエタノールアミン
D	マレイン酸	—	700	アンモニウム
E	アクリル酸／アクリル酸(BQ) ₂ エステル	7/3	7,000	アンモニウム
F	アクリル酸／アクリル酸(BQ) ₂ ジメチルエーテルエステル	9/1	7,000	アンモニウム
G	アクリル酸／アクリル酸(BQ) ₂ エステル	9/1	5,000	アンモニウム
H	アクリル酸／メタクリル酸(PO) ₂ (BO) ₁₀ エステル	8/2	4,000	トリエタノールアミン
I	アクリル酸／アクリルアミド／アクリル酸(PO) ₂ エステル	3/6/1	10,000	アンモニウム
J	メタクリル酸／メタクリル酸ジメチルアミドエステル／アクリル酸ラウリルエステル	6/3/1	20,000	カリウム
K	アクリル酸／マレイン酸	7/3	4,000	TMAH
L	マレイン酸／炭素原子数5～8のαオレフィン	1/1	3,000	アンモニウム
M	アクリル酸／メタクリル酸／2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	5/4/1	7,000	トリエタノールアミン
X	アクリル酸	—	200,000	アンモニウム
Y	マレイン酸	—	300	アンモニウム
Z	メタクリル酸／アクリル酸メチルエステル	1/9	5,000	アンモニウム

TMAH：テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド

[0061]
[Table 2]

表 2

化合物	一般式	
1	(3)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{O} (\text{EO})_2 \text{H}$
2	(3)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} (\text{EO})_4 \text{COCH}_3$
3	(3)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{O} (\text{PO})_2 (\text{EO})_4 \text{H}$
4	(2)	
5	(2)	
6	(2)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} (\text{EO})_8 \text{H}$
7	(2)	
8	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{O} (\text{EO})_6 \text{H}$
9	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{O} (\text{EO})_{13} \text{H}$
10	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{O} (\text{PO})_4 (\text{EO})_{15} \text{H}$
11	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{O} (\text{EO})_{35} \text{H}$
12	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} (\text{EO})_{20} \text{H}$
13	—	$(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} (\text{EO})_{20} \text{H}$ $n = 1, 5$
14	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_9 \text{O} (\text{EO})_{15} \text{C}_2 \text{H}_5$
15	—	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{N} \begin{cases} (\text{EO})_n \text{H} \\ (\text{EO})_m \text{H} \end{cases} \quad n+m=15$
16	—	$\text{HO} (\text{PO})_{15} (\text{EO})_{20} \text{H}$

注) EO : エチレンオキシド PO : プロピレンオキシド

[0062]

[Table 3]

表 3

化合物	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	100	—	—	—	—	—	—	25	—	—	50	—
B	—	—	—	—	—	50	—	—	—	50	—	50
C	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
E	—	—	100	—	—	—	—	—	50	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
G	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	50	—	50	—	—	—
I	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
J	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	100	—	—	25	—	—	—	—
L	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
M	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50

[0063]

[Table 4]

表 4

化合物	実 施 例						
	13	14	15	16	17	18	19
A	—	20	—	—	—	20	—
B	—	20	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	20	—
D	—	—	—	20	—	—	—
E	25	—	—	—	—	—	15
H	25	—	—	—	10	—	—
J	—	—	—	—	10	—	—
K	—	—	25	—	—	—	15
L	—	—	25	—	—	—	—
M	—	—	—	—	25	—	—
1	—	—	—	25	—	10	—
2	25	—	—	—	—	—	10
3	—	20	—	—	—	10	—
4	25	—	—	—	—	—	10
5	—	—	—	—	—	20	—
6	—	20	—	25	—	—	10
7	—	20	—	—	—	20	—
8	—	—	20	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	10
10	—	—	10	—	—	—	20
11	—	—	—	10	—	—	—
12	—	—	—	20	—	—	—
13	—	—	20	—	—	—	—
14	—	—	—	—	25	—	10
15	—	—	—	—	15	—	—
16	—	—	—	—	15	—	—

[0064]

[Table 5]

表 5

化合物	比 較 例			
	1	2	3	4
X	100	—	—	—
Y	—	100	—	—
Z	—	—	100	—
12	—	—	—	100

[0065] Subsequently, the detergent composition was diluted and the penetrant remover (1), the penetrant remover (2), and the penetrant remover (3) were prepared. Specifically, it is as follows.

[0066] (1): Pure water adjusted pH for the detergent composition to 7.5 with after dilution, an ammonia solution, or chloride, and the penetrant remover was obtained. The total content (% of the weight) of each ingredient which constitutes a detergent composition in the obtained

penetrant remover is as being shown in Table 6 - 11. The penetrant remover whose total content is 0 % of the weight adjusts pH to 7.5 with pure water and an ammonia solution here not using a detergent composition. Thus, the prepared penetrant remover was used as a penetrant remover (1) by cleaning method **.

[0067](2): The detergent composition was added to the ammonia solution which set pH to 11, and the penetrant remover was obtained to it. The total content (% of the weight) of each ingredient which constitutes a detergent composition in the obtained penetrant remover is as being shown in Table 6 - 11. Thus, the prepared penetrant remover was used as a penetrant remover (2) by cleaning method **.

[0068](3): To the hydrochloric acid aqueous solution of two, the detergent composition was added for pH, and the penetrant remover was obtained. The total content (% of the weight) of each ingredient which constitutes a detergent composition in the obtained penetrant remover is as being shown in Table 6 - 11. Thus, the prepared penetrant remover was used as a penetrant remover (3) by cleaning method **.

[0069]

[Table 6]

表 6 テストピース 1 に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 1	79	78	85	83	78	78	81	81	83
	1. 0	91	90	96	95	90	91	93	94	95
	5. 0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
	15. 0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 1	75	74	80	81	74	75	79	79	80
	2. 0	96	94	98	97	95	96	97	97	97
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 5	73	72	78	77	73	71	76	76	78
	10. 0	99	99	99	99	99	99	99	99	99

[0070]

[Table 7]

表 7 テストピース 1 に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	実 施 例							
		1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 1	77	76	77	79	77	76	73	77
	1. 0	89	88	88	89	88	87	82	88
	5. 0	98	97	97	98	97	97	93	97
	1 5. 0	99	99	99	99	99	99	99	99
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 1	71	70	71	73	71	71	65	70
	2. 0	93	92	93	94	92	93	89	92
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 5	71	70	70	72	70	71	68	70
	1 0. 0	99	99	99	99	99	99	98	99

[0071]

[Table 8]

表 8 テストピース 1 に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	実施例		比 較 例			
		1 8	1 9	1	2	3	4
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0
	0. 1	77	75	0	0	0	0
	1. 0	87	84	0	0	0	5
	5. 0	96	94	10	20	0	10
	1 5. 0	99	99	15	30	5	25
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 1	70	67	0	0	0	0
	2. 0	91	91	10	15	0	10
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0
	0. 0 5	70	69	0	0	0	0
	1 0. 0	99	99	13	23	0	20

[0072]

[Table 9]

表 9 テストピース2に対する洗浄性

	総* 含有量	相対 除去 率 (%)	実 施 例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	77	75	82	81	76	75	78	79	80	90
		油分	35	30	55	50	31	32	49	48	50	93
	0.1	粒子	63	60	70	71	61	61	67	67	69	78
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2.0	粒子	85	83	91	90	84	84	88	87	88	93
		油分	41	36	65	62	39	38	55	58	60	100
	0.1	粒子	68	65	79	76	67	65	67	72	88	89
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	粒子	84	81	90	88	82	82	86	86	88	98
		油分	32	28	47	45	27	28	40	43	45	100
	0.1	粒子	55	52	70	68	53	54	63	65	67	73
洗浄方法④	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	mL**	0	0	1	1	0	0	0	0	0	2

*:重量%; **:発泡量

[0073]

[Table 10]

表 10 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量	相対除去率 (%)	実 施 例								
			11	12	13	14	15	16	17	18	19
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	91	90	90	91	90	85	90	88	90
		油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	79	77	78	79	77	73	78	76	78
		油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2.0	粒子	94	94	93	94	94	89	93	90	92
		油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	80	81	81	80	81	76	80	79	80
		油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	粒子	98	97	98	98	98	96	97	96	98
		油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	74	74	74	73	73	70	72	72	73
		油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
洗浄方法④	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	mL**	2	7	2	1	25	26	27	2	25

*:重量%; **:発泡量

[0074]

[Table 11]

表 11 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	相対 除去率 (%)	比 較 例			
			1	2	3	4
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	1. 0	粒子	0	0	0	23
		油分	25	30	20	100
	0. 1	粒子	0	0	0	7
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	2. 0	粒子	0	10	0	30
		油分	31	33	25	100
	0. 1	粒子	0	0	0	15
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	5. 0	粒子	0	10	0	27
		油分	27	30	15	100
	0. 1	粒子	0	0	0	0
洗浄方法④	0	発泡量 (mL)	0	0	0	0
	1. 0	発泡量 (mL)	0	0	0	28

[0075]3. Ultrapure water was used as preparation rinse liquid of rinse liquid. Two beakers containing ultrapure water 1500mL were prepared.

[0076]4. A silicon wafer 10 cm in diameter was immersed for 5 minutes into the contamination liquid (A) kept at 50 **, carrying out uniform dispersion of the silica particle, and the wafer was polluted with the detergency magnetic stirrer to the detergency valuation method (1) test piece 1.

[0077]The polluted wafer was washed by the method of either following cleaning method **, cleaning method ** or cleaning method **.

[0078]Cleaning-method **: The polluted wafer was immersed into the penetrant remover (1) kept at 60 **, and after washing irradiating with an ultrasonic wave (38 kHz) for 30 seconds, it was washed for 3 minutes, carrying out a vertical swing at a rate for 1 time/2 seconds.

[0079]Cleaning-method **: The polluted wafer was immersed into the penetrant remover (2) kept at 60 **, and after washing irradiating with an ultrasonic wave (38 kHz) for 30 seconds, it was washed for 3 minutes, carrying out a vertical swing at a rate for 1 time/2 seconds.

[0080]Cleaning-method **: The polluted wafer was immersed into the penetrant remover (3) kept at 30 **, and after washing irradiating with an ultrasonic wave (38 kHz) for 30 seconds, it was washed for 3 minutes, carrying out a vertical swing at a rate for 1 time/2 seconds.

[0081]Thus, it was immersed into the rinse liquid which kept the washed wafer at 60 **, and it rinsed for 3 minutes, carrying out a vertical swing at a rate for 1 time/2 seconds. The beaker was changed and this operation was performed once again.

[0082]The detergency over the test piece 1 was evaluated as follows.

[0083]The particle number which remains to a wafer surface was observed and counted under the microscope after desiccation of the wafer which finished a rinse, and the relative particle extraction ratio (detergency) was searched for from the following formula.

[0084]Relative particle extraction ratio (%) = [(particle number at the time of the particle number-penetrant remover use at the time of contrast penetrant remover use) / (particle number at the time of contrast penetrant remover use)] x100 result is shown in Table 6 – 8.

[0085](2) By the same method as the detergency examination to the detergency test piece 1 to the test piece 2, the silicon wafer was polluted with contamination liquid (B), and washing of the polluted wafer and a rinse of the washed wafer were performed. Evaluation of the detergency over the test piece 2 was performed like evaluation of the detergency over the test piece 1.

[0086]The solvent extracted the organic matter which remains to a wafer surface after desiccation of the wafer which finished a rinse, the organic substance quantity was measured with the Horiba OCMA oil analyzer, and the relative oil extraction ratio (detergency) was searched for from the following formula.

[0087]Relative oil extraction ratio (%) = [(organic substance quantity at the time of the organic-substance-quantity-penetrant remover use at the time of contrast penetrant remover use) / (organic substance quantity at the time of contrast penetrant remover use)] x100 [0088]A “contrast penetrant remover” is pH 7.5 fluid which consists of pure water and an ammonia solution in cleaning method ** here, in cleaning method **, pH is an ammonia solution of 11 and pH is a hydrochloric acid aqueous solution of two in cleaning method **.

[0089]In the detergency examination of the test piece 2, it examined as follows also about the foamability of the penetrant remover.

[0090]The detergent composition used as a penetrant remover by cleaning method ** was put into the cylinder with a graduation of 50mL 20 mL, after keeping it warm at 30 **, it shook up and down 10 times, and the volume of the bubble after settlement was measured for 10 seconds.

[0091]A result is shown in Table 9 – 11.

[0092]The detergent composition of Examples 1–19 all showed good particle detergency compared with the detergent composition of the comparative examples 1–4. The detergent composition of Examples 3, 4, and 9 using the polycarboxylic acid compound obtained using the monomer furthermore shown by a general formula (1) showed better particle detergency, and there was very little foamability. The detergent composition of Examples 10, 11, 13, 14, and 18 which contain the compound shown by the general formula (2) or (3) in a detergent composition had little foaming, and the detergency outstanding to the particles to which oily dirt adhered was shown.

[0093]The detergent composition of Examples 12, 15–17, and 19 which added the nonionic surface active agent showed still better particle detergency. The combined effect of the nonionic surface active agent showed up more clearly by investigating the particle removal nature of the wafer polluted with particles and oil.

[0094]The nonionic surface active agent which added ethyleneoxide and propylene oxide is low-foaming property (example 12). pH showed good detergency also by acidity or alkalinity. The detergent composition according to the balance of the detergency at the time of washing and fizz can be obtained from this by adjusting the presentation of the detergent composition of this invention suitably.

[0095]

[Effect of the Invention]By washing using the detergent composition containing a specific polycarboxylic acid compound, and its detergent composition, Foreign matters, such as particles which adhered to the element surface in the manufacturing process of a semiconductor device, can be washed and removed efficiently, and it contributes to the manufactured improvement in the yield of a semiconductor device, quality, etc. Since the fizz of a detergent composition is low, the operability or waste-water-treatment nature in washing are not spoiled.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181494

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 1 1 D 7/60
1/72
3/37
7/08
7/26

C 1 1 D 7/60
1/72
3/37
7/08
7/26

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-358117

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 北澤 宏造

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 堀尾 安則

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

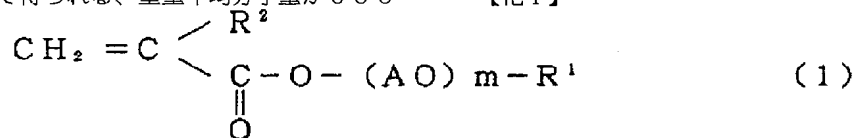
(57) 【要約】

【課題】 固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄剤組成物を提供すること、並びに固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄方法を提供すること。

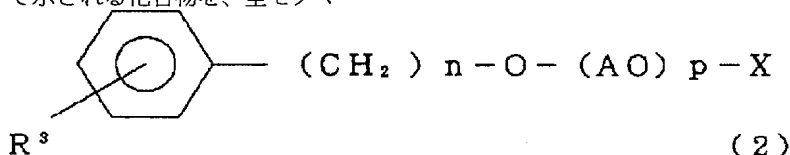
【解決手段】 アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500～15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、並びに該洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

【特許請求の範囲】

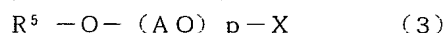
【請求項1】 アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500



(式中、 R^1 は水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基又は炭素原子数1～18のアシル基を示す。 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。 m は1～100の整数を示す。)で示される化合物を、全モノマー



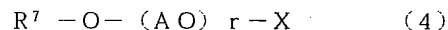
(式中、 R^3 は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 n は0～2の整数を示す。 p は1～8の整数を示す。)で示される化合物、及び一般式(3)：



(式中、 R^5 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基又は炭素原子数1～6のアシル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 p は1～8の整数を示す。)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有してなる請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

【請求項4】 非イオン界面活性剤をさらに含有してなる請求項1～3いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項5】 非イオン界面活性剤が、一般式(4)：



(式中、 R^7 は炭素原子数8～18のアルキル基、炭素原子数8～18のアルケニル基、炭素原子数8～18のアシル基又は炭素原子数14～18のアルキルフェノール基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。 r は3～35の整数を示す。)で示される化合物である請求項4記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢

～15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物。

【請求項2】 モノマー成分として、さらに一般式

(1)：

【化1】

成分の使用量の5～70モル%使用する請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項3】 一般式(2)：

【化2】

酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有してなり、pHが0.1～6である請求項1～5いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項7】 アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有してなり、pHが8～14である請求項1～5いずれか記載の洗浄剤組成物。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンウエハ等の半導体用基板上に半導体素子を形成する際に使用される、有機あるいは無機の微細な異物及び油分の除去に有効な、発泡性の少ない洗浄剤組成物及びそれを用いる洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコン半導体に代表される半導体素子は、その性能の、より高速化、高感度化、あるいは小型化等の市場ニーズに対応すべく高集積化し、その回路パターン最小寸法も1KDRAMの10ミクロンメートルから4メガDRAMの0.8ミクロンメートルへと微細化し、さらには1ギガDRAMの0.15ミクロンメートルへの微細化が予測されている。これら半導体素子は、シリコンウエハ等の基板の平滑化、清浄化の後、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト除去、イオンドーピングによる半導体形成等の工程を複数回く

りかえし行うことによって製造される。

【0003】この半導体素子製造工程で、異物が基板や素子上に残留したまま作業すると、基板の格子欠損を生じたり、酸化膜の絶縁不良やエピタキシャル膜の異常突起や積層欠陥、あるいは配線の断線や、微粒子が配線間に入りショートやリークを起こす等のトラブルが発生し、品質不良や生産歩留まりの低下を引き起こす。このような傾向は、半導体素子の集積度が上がり、回路パターンが微細化すればするほど強く現れる。したがって、回路パターンの微細化に伴う製品の品質悪化や歩留まり低下を抑えるべく、前述した微細異物の新たな除去法の開発が強く望まれていた。

【0004】このような状況に対応すべく各種の異物除去方法が提案されている。その代表的な方法には1970年RCA社から提案された洗浄方法がある。その概略は、まずアンモニア水と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理し、ついで塩酸と過酸化水素の混合液でウエハを浸漬処理するもので、これらの処理の前後で必要に応じフッ酸水溶液処理や純水処理を加えるというものである。

【0005】しかし、この方法は、エッチング等の力によりウエハの表面から各種の微粒子を離脱させることはできるが、離脱した微粒子の再付着を防止する力が弱い場合、必ずしも充分な除去性が得られない場合がある。そこで、複数の処理槽を用い、洗浄処理や後処理あるいはすすぎを行い、目標とする清浄度を得ようとする試みもあるが、必ずしも充分な洗浄性は得られていなかった。特に、油性汚れと微粒子との複合汚染物が付着した場合、その油膜によりエッチング能が妨げられるため、かかる複合汚染物の除去は極めて困難であった。

【0006】このような問題を解決すべく、種々の方法が提案されている。例えば特開平6-41770号公報には、洗浄液としての処理液に界面活性剤を添加して、処理液中の微粒子のゼータ電位を一定の値以下に維持する方法、特開平6-216098号公報にはEDTA等のキレート化剤を利用する洗浄方法、特開平7-62386号公報にはフルオロアルキルスルホン酸の三級アンモニウム塩を配合した洗浄剤組成物が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの洗浄剤や洗浄方法を実施しても、微粒子除去、特に油性汚れが付着あるいは混在した場合の汚れの除去は充分ではなく、また界面活性剤の利用は、洗浄作業時や排水処理時に発泡し作業性を低下させるという新たな問題を発生させた。このため、半導体素子の製造に於ける洗浄のためのコストの増大、生産歩留まりの低下、生産性の低下の問題が依然として大きな問題となっていた。したがって、本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立

ちの少ない洗浄剤組成物を提供することにある。さらに本発明の目的は、固体状微粒子や油性汚れの付着した半導体基板又は半導体素子の洗浄性に優れ、かつ泡立ちの少ない洗浄方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、固体状微粒子あるいは油性汚れの付着した固体状微粒子の除去性、洗浄性に優れかつ洗浄あるいは排水工程での泡立ちのすくない洗浄剤組成物及び洗浄方法を見出すべく検討の結果、極めて有効な洗浄剤組成物と洗浄方法を発明した。

【0009】即ち、本発明の要旨は、〔1〕アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500～15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる、半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物、〔2〕前記〔1〕記載の洗浄剤組成物を用いて洗浄する半導体基板又は半導体素子の洗浄方法、に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の洗浄剤組成物及び洗浄方法は、シリコンウエハ、化学半導体のウエハ、液晶パネルにおけるガラスパネル等の半導体基板に対して、及びかかる基板上に形成される半導体素子に対して適用される。

【0011】1. 洗浄剤組成物

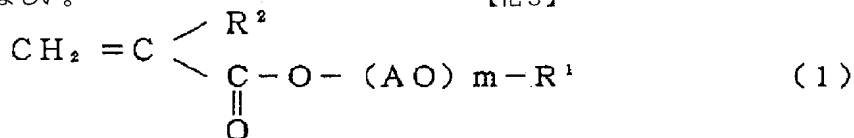
本発明の半導体基板用又は半導体素子用洗浄剤組成物は、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマー成分（「モノマー成分A」とする。）とし、該モノマー成分を全モノマー成分の使用量の20モル%以上用いて得られる、重量平均分子量が500～15万のポリカルボン酸化合物を含有してなる。前記ポリカルボン酸化合物を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板及び半導体素子上の微粒子汚れの洗浄性に特に優れ、かつ使用時の泡立ちが少なく、洗浄作業性にも優れるものである。

【0012】モノマー成分Aの総使用量は、水溶性の低下による微粒子汚れの洗浄性の悪化を防止する観点から、全モノマー成分の使用量の20モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、80%以上が特に好ましい。

【0013】本発明におけるポリカルボン酸化合物としては、微粒子除去性の観点から、全モノマー成分のうちのアクリル酸とマレイン酸の占める割合が70モル%以上のものがより好ましい。その中でも、アクリル酸/マレイン酸のモル比が9/1～5/5の場合が特に好ましい。

【0014】前記ポリカルボン酸化合物の重量平均分子量は、充分な微粒子除去性を得る観点から、500以上

であり、1000以上がより好ましい。凝集性が現れ微粒子除去性が低下するのを防ぐ観点から、該重量平均分子量は15万以下であり、10万以下がより好ましく、5万以下が特に好ましい。



【0017】(式中、R¹ は水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基又は炭素原子数1～18のアシル基を示す。R² は水素原子又はメチル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。mは1～100の整数を示す。)で示される化合物(「モノマー成分B」とする。)を、全モノマー成分の使用量の5～70モル%使用することが好ましい。

【0018】前記一般式(1)において、R¹ は直鎖であってもよく分岐鎖であってもよく、飽和であってもよく不飽和であってもよく、芳香族環又は脂環族環を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

【0019】前記炭素原子数1～18の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、イソデシル基、トリデシル基、ステアシル基、オレイル基、ビニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、イソブチルフェニル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記炭素原子数1～18のアシル基の具体例としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ヘキサノイル基、オクチノイル基等が挙げられる。これらのうち、R¹は、微粒子除去性の観点から、水素原子又は炭素原子数1～8の炭化水素基が好ましい。

【0020】前記一般式(1)において、mはAOの付加モル数を示し、微粒子の除去性の観点から1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上が特に好ましい。また、微粒子の除去性の観点から100以下が好ましく、40以下がより好ましく、20以下が特に好ましい。mが2以上の場合、AOとしては、エチレンオキシド単独からなるものでも良く、プロピレンオキシド単独からなるものでも良く、両方が含まれていても良い。両方を含む場合、エチレンオキシドとプロピレンオキシドは、それぞれがランダムで結合していてもブロック状で結合していてもよいが、微粒子除去性の観点からは分子中のエチレンオキシドとプロピレンオキシドのモル比は99/1～50/50が好ましい。

【0021】モノマー成分Bの使用量は、微粒子の除去性の観点から、全モノマー成分の使用量の5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、微

【0015】また、微粒子の洗浄性を向上させる観点から、モノマー成分として、さらに一般式(1)：

【0016】

【化3】

10 粒子の除去性の観点から、モノマー成分Bの使用量は、全モノマー成分の使用量の70モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。

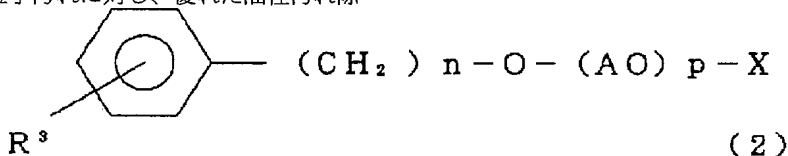
【0022】ポリカルボン酸化合物のモノマー成分として、さらに他の化合物を用いても良い。具体的には、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸アミノエチルエステル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸ラウリル、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアクリル酸の誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸アミノエチルエステル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリルアミド、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、オクテン、ジイソブチレン、デセン等の炭素原子数2～18のオレフィン；スチレン、スチレン誘導体等が挙げられる。

【0023】前記のポリカルボン酸化合物の対イオンは特に限定されないが、分子量300以下の含窒素系化合物が好ましい。例えば、アンモニウム、アルキルアミン又はポリアルキルポリアミンにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等を付加したモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン、モノブタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等のアミノアルコール類；テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン等の四級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0024】本発明の洗浄剤組成物におけるポリカルボン酸化合物の量は、微粒子の除去性、低泡性等の特徴を発揮させる観点から、洗浄剤組成物の0.01重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。また、洗浄コスト、排水処理性等の観点から、15重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0025】さらに本発明の洗浄剤組成物は、一般式

(2)で示される化合物及び／又は一般式(3)で示される化合物を含有してもよい。かかる化合物を含有する洗浄剤組成物は、微粒子除去性、低泡性等を損なうことなく、半導体基板、半導体素子等に対する洗浄成分の湿潤浸透性、油性汚れに対する洗浄性等が向上し、特に油性汚れの付着した微粒子汚れに対し、優れた油性汚れ除

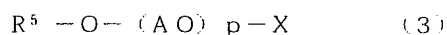


【0028】(式中、R³は水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基又は炭素原子数2～5のアルケニル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。nは0～2の整数を示す。pは1～8の整数を示す。)で示される化合物である。

【0029】前記一般式(2)において、R³水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基又は炭素原子数2～3のアルケニル基のものが洗浄性の観点から好ましい。また、R³がアルキル基又はアルケニル基の場合、その炭素原子数が6以上のときは一般式(2)で示される化合物が発泡しやすくなるため好ましくない。(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。Xは、水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xがアルキル基又はアシル基の場合、炭素原子数は4以下の数が好ましい。Xは水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基又は炭素原子数1～2のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。pはAOの付加モル数を示し、油性汚れに対する洗浄性の観点から1～8の整数であり、好ましくは2～6の整数である。

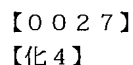
【0030】前記一般式(2)で示される化合物としては、具体的には、フェノール、メチルフェノール、イソプロピルフェノール、イソブチルフェノール、エチルフェノール、ビニルフェノール、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等のフェノール類やアルコール類にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加されたアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(2)で示される化合物に含まれる。

【0031】一般式(3)で示される化合物とは、下式：



去性微粒子除去性等が得られる。

【0026】前記一般式(2)で示される化合物とは、下式：



(式中、R⁵は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基又は炭素原子数1～6のアシル基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。pは1～8の整数を示す。)で示される化合物である。

【0032】一般式(3)において、発泡性を抑制する観点からR⁵の炭素原子数は6以下が好ましい。また、R⁵は炭素原子数3～6のアルキル基又は炭素原子数3～6のアルケニル基が洗浄性の観点からより好ましい。

(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。Xは水に対する溶解性、すすぎ性の観点から、Xがアルキル基又はアシル基の場合、炭素原子数は4以下の数が好ましい。Xは水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基又は炭素原子数1～2のアシル基のものが洗浄性の観点からより好ましい。pは2～6の整数が好ましい。

【0033】一般式(3)で示される化合物としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、ビニルアルコール、1-プロペニルアルコール、1-ブテニルアルコール等のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加されたアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライドや酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(3)で示される化合物に含まれる。

【0034】一般式(2)で示される化合物及び一般式(3)で示される化合物は発泡性が少ないため、得られる洗浄剤組成物の使用時の発泡を抑えることができる。そのため、本発明の洗浄剤組成物は作業性や排水処理性が良好なものであり、好ましい。

【0035】ポリカルボン酸化合物に、一般式(2)で示される化合物及び／又は一般式(3)で示される化合物とを併用する場合、それぞれの化合物の特徴が相乗的

に現れ、より良好な洗浄性が発揮される。

【0036】ここで、一般式(2)で示される化合物と一般式(3)で示される化合物との比率は特に限定されないが、重量比で、〔一般式(2)で示される化合物〕／〔一般式(3)で示される化合物〕が8/2～2/8の範囲が好ましい。

【0037】さらに本発明の洗浄剤組成物は、非イオン界面活性剤を含有していても良い。かかる非イオン界面活性剤を含有する洗浄剤組成物は、半導体基板又は半導体素子に対する洗浄成分の浸透性、油性汚れに対する洗浄性がより良好なものであり、結果として微粒子の除去性、分散性等が向上されたものである。

【0038】かかる非イオン界面活性剤としては、例えば、下記の(a)群、(b)群又は(c)群の各群に含まれる化合物、さらには一般式(4)で示される化合物等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては一種を単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。次に(a)群、(b)群又は(c)群の各群に含まれる化合物の具体例を示す。

【0039】(a)群：炭素原子数7～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びに炭素原子数1～22の炭化水素基を有する直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0040】(b)群：炭素原子数2～10の多価アルコールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、炭素原子数2～10のポリアミンにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びに炭素原子数2～10の多価脂肪酸にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0041】(c)群：アルキルフェノール(但し、アルキル基の炭素原子数は6以上である。)にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、スチレン化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、ベンジル化フェノールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物、並びにナフトールにエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドが付加された化合物。

【0042】さらに、(a)群、(b)群及び(c)群に含まれる化合物に、例えば炭素原子数1～4のアルキレンクロライドや炭素原子数1～4の脂肪酸等を反応させ、その末端部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、ここでいう非イオン界面活性剤に含まれる。

【0043】一般式(4)で示される化合物を含有してなる本発明の洗浄剤組成物は油性汚れの除去性が優れたものであり、特に油性汚れの付着した微粒子の除去性が良好なものである。

【0044】一般式(4)で示される化合物とは、

$$R^7-O-(AO)_r-X \quad (4)$$

(式中、 R^7 は炭素原子数8～18のアルキル基、炭素原子数8～18のアルケニル基、炭素原子数8～18のアシル基又は炭素原子数14～18のアルキルフェノール基を示す。AOはエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを示す。Xは水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4のアシル基を示す。rは3～35の整数を示す。)で示される化合物である。

【0045】前記一般式(4)において、 R^7 は炭素原子数8～14のアルキル基、炭素原子数8～14のアルケニル基、炭素原子数8～14のアシル基又は炭素原子数14～16のアルキルフェノール基が洗浄性の観点から好ましい。(AO)の部分はエチレンオキシドとプロピレンオキシドをランダムで含んでも良く、ブロックで含んでも良い。

【0046】Xは水素原子、炭素原子数1～2のアルキル基又は炭素原子数1～2のアシル基が好ましい。rは洗浄性の観点から6～25の整数がより好ましい。また、(AO)の部分がエチレンオキシドとプロピレンオキシドの比がモル比で9/1～5/5の範囲のものは泡立ちが少なく好ましい。

【0047】前記一般式(4)で示される非イオン界面活性剤としては、具体的には、2-エチルヘキサノール、オクタノール、デカノール、イソデシルアルコール、トリデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール等のアルコール類、フェノール類等にエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。さらに、かかるアルキレンオキシド付加物に、例えばメチレンクロライド等のアルキレンクロライド、酢酸等を反応させ、Xの部分をアルキル基やアシル基にした化合物も、一般式(4)で示される非イオン界面活性剤に含まれる。

【0048】また、一般式(2)で示される化合物、一般式(3)で示される化合物、非イオン界面活性剤といった成分が洗浄剤組成物に含有されている場合、洗浄剤組成物中のかかる成分の総含有量は特に限定されるものではなく、被洗浄物を洗浄する際にかかる本発明の洗浄剤組成物を適宜希釈して用いることができる。

【0049】本発明の洗浄剤組成物は、その洗浄目的に対応して、洗浄剤組成物のpHが適宜調整されても良い。金属不純物をより効果的に除去する観点から、本発明の洗浄剤組成物は酸性のものが好ましい。具体的に

は、塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、蟻酸及び酢酸からなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有し、そのpHが0.1～6の洗浄剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物のpHは1～3がより好ましい。

【0050】また、微粒子をより効果的に除去する観点からは、本発明の洗浄剤組成物はアルカリ性のものが好ましい。具体的には、アンモニア、アミノアルコール、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、コリン及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種をさらに含有し、そのpHが8～14の範囲の洗浄剤組成物が好ましい。この場合、洗浄剤組成物のpHは10～13がより好ましい。

【0051】アミノアルコールとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、メチルプロパノールアミン、メチルジプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。かかるアミノアルコールは単独で用いても良く、二種以上を混合して用いても良い。

【0052】本発明の洗浄剤組成物は本発明の特性を損なわない範囲で、シリコン系の消泡剤やEDTAのようなキレート剤、アルコール類、グリコールエーテル類、防腐剤、酸化防止剤等を配合できる。

【0053】本発明の洗浄剤組成物は半導体素子や半導体基板の製造工程のいずれの工程で使用しても良い。例示すれば、シリコンウエハのラッピングやポリシング工程後の洗浄工程；半導体素子製造前の洗浄工程；半導体素子製造工程、例えば、レジスト現像後、ドライエッチング後、ウェットエッチング後、ドライアッシング後、レジスト剥離後、CMP処理前後、CVD処理前後等の洗浄工程；TFT型液晶表示板等の半導体素子製造工程で使用することができる。

【0054】本発明の洗浄剤組成物は、上記の各成分を混合すること等により容易に調製することができる。

【0055】2. 洗浄方法

本発明の洗浄方法は、本発明の洗浄剤組成物を用いて、半導体基板又は半導体素子を洗浄する方法である。本発

明の洗浄剤組成物を用いて洗浄する際、1)ポリカルボン酸化合物、2)一般式(2)で示される化合物、3)一般式(3)で示される化合物、及び4)非イオン界面活性剤の総含有量が、微粒子除去性、洗浄性等の観点から0.001～20重量%で洗浄を行うことが好ましく、0.01～20重量%で洗浄を行うことがより好ましく、0.05～10重量%で洗浄を行うことがさらに好ましく、0.1～5.0重量%で洗浄を行うことが特に好ましい。

【0056】本発明に用いることのできる洗浄手段としては特に限定されるものではなく、浸漬洗浄、揺動洗浄、スピンナー等の回転を利用した洗浄、パドル洗浄、気中又は液中スプレー洗浄及び超音波洗浄、ブラシ洗浄等の公知の手段を用いることができる。かかる洗浄手段は単独で実施しても良く、複数を組み合わせて実施しても良い。また、半導体基板又は半導体素子は、一回の洗浄操作で一枚ずつ洗浄しても良く、複数枚数を洗浄しても良い。また、洗浄の際に用いる洗浄槽の数は1つでも複数でも良い。洗浄時の洗浄剤組成物の温度は特に限定されるものではないが、20～100℃の範囲が安全性、操作性の点で好ましい。

【0057】

【実施例】つぎに、本発明を実施例及びに基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例等に限定されるものではない。

【0058】実施例1～19、比較例1～4

1. 汚染液の調製

2リットルのビーカーに研磨粒子及びシリコンウエハの摩耗粒子を想定したシリカ粒子(粒径0.5～2μm)を、1500mLの超純水に2重量%となる量分散させ、汚染液(A)を調製した。次に汚染液(A)に機械油ミストを想定したオレイン酸ブチルエステルを1.0g加え、汚染液(B)を調製した。

【0059】2. 洗浄剤組成物・洗浄液の調製

表1及び表2に示す化合物を用いて、表3～表5に示す組成(数値は重量%)の洗浄剤組成物を調製した。

【0060】


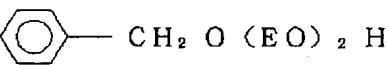
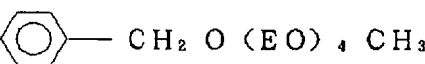
【表1】

表 1

No.	使用モノマー成分	反応モル比	重量平均分子量	対イオン
A	アクリル酸	-	3,000	アンモニア
B	アクリル酸	-	30,000	アンモニア
C	メタクリル酸	-	70,000	ジエタノールアミン
D	マレイン酸	-	700	アンモニア
E	アクリル酸/アクリル酸(EO) ₅ エステル	7/3	7,000	アンモニア
F	アクリル酸/アクリル酸(EO) ₂₀ メチルエーテルエステル	9/1	7,000	アンモニア
G	アクリル酸/アクリル酸(EO) ₇₀ エステル	9/1	5,000	アンモニア
H	アクリル酸/メタクリル酸(PO) ₂ (EO) ₁₀ エステル	8/2	4,000	トリエタノールアミン
I	アクリル酸/アクリルアミド/アクリル酸(PO) ₂ エステル	3/6/1	10,000	アンモニア
J	メタクリル酸/メタクリル酸ジメチルアミド/アクリル酸/アクリル酸ラウリルエステル	6/3/1	20,000	カリウム
K	アクリル酸/マレイン酸	7/3	4,000	TMAH
L	マレイン酸/炭素原子数 5 ~ 8 の α オレフィン	1/1	3,000	アンモニア
M	アクリル酸/メタクリル酸/2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸	5/4/1	7,000	トリエタノールアミン
X	アクリル酸	-	200,000	アンモニア
Y	マレイン酸	-	300	アンモニア
Z	メタクリル酸/アクリル酸メチルエステル	1/9	5,000	アンモニア

TMAH: テトラメチルアンモニウムハイドロキシサイド

表 2

化合物	一般式	
1	(3)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \text{O} (\text{EO})_2 \text{H}$
2	(3)	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O} (\text{EO})_4 \text{COCH}_3$
3	(3)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{O} (\text{PO})_2 (\text{EO})_4 \text{H}$
4	(2)	
5	(2)	
6	(2)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_9 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} (\text{EO})_6 \text{H}$
7	(2)	
8	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{O} (\text{EO})_6 \text{H}$
9	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{O} (\text{EO})_{13} \text{H}$
10	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{O} (\text{PO})_4 (\text{EO})_{15} \text{H}$
11	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{O} (\text{EO})_{35} \text{H}$
12	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} (\text{EO})_{20} \text{H}$
13	—	$(\text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{CH}_2 \text{—} \text{CH}_2)_n \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} (\text{EO})_{20} \text{H}$ $n=1, 5$
14	(4)	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_9 \text{O} (\text{EO})_{15} \text{C}_2 \text{H}_5$
15	—	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{11} \text{N} \begin{cases} (\text{EO})_n \text{H} \\ (\text{EO})_m \text{H} \end{cases} \quad n+m=15$
16	—	$\text{HO} (\text{PO})_{15} (\text{EO})_{20} \text{H}$

注) EO : エチレンオキサイド

PO : プロピレンオキサイド

【0062】

【表3】

表 3

化合物	実 施 例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	100	—	—	—	—	—	—	25	—	—	50	—
B	—	—	—	—	—	50	—	—	—	50	—	50
C	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
E	—	—	100	—	—	—	—	—	50	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
G	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
H	—	—	—	—	—	—	50	—	50	—	—	—
I	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
J	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	100	—	—	25	—	—	—	—
L	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
M	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50

【0063】

【表 4】

表 4

化合物	実 施 例						
	13	14	15	16	17	18	19
A	—	20	—	—	—	20	—
B	—	20	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	20	—
D	—	—	—	20	—	—	—
E	25	—	—	—	—	—	15
H	25	—	—	—	10	—	—
J	—	—	—	—	10	—	—
K	—	—	25	—	—	—	15
L	—	—	25	—	—	—	—
M	—	—	—	—	25	—	—
1	—	—	—	25	—	10	—
2	25	—	—	—	—	—	10
3	—	20	—	—	—	10	—
4	25	—	—	—	—	—	10
5	—	—	—	—	—	20	—
6	—	20	—	25	—	—	10
7	—	20	—	—	—	20	—
8	—	—	20	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	10
10	—	—	10	—	—	—	20
11	—	—	—	10	—	—	—
12	—	—	—	20	—	—	—
13	—	—	20	—	—	—	—
14	—	—	—	—	25	—	10
15	—	—	—	—	15	—	—
16	—	—	—	—	15	—	—

【0064】

【表5】

表 5

化合物	比 較 例			
	1	2	3	4
X	100	—	—	—
Y	—	100	—	—
Z	—	—	100	—
12	—	—	—	100

10 【0065】次いで、洗浄剤組成物を希釈して洗浄液（１）、洗浄液（２）及び洗浄液（３）を調製した。具体的には次の通りである。

【0066】（１）：洗浄剤組成物を純水で希釈後、アンモニア水又は塩酸でpHを7.5に調整して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量（重量％）は表6～表11に示される通りである。ここで総含有量が0重量％の洗浄液は、洗浄剤組成物を用いず、純水とアンモニア水でpHを7.5に調整したものである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法①で洗浄液（１）として使用した。

20 【0067】（２）：pHを11にしたアンモニア水に、洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量（重量％）は表6～表11に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法②で洗浄液（２）として使用した。

30 【0068】（３）：pHを2の塩酸水溶液に、洗浄剤組成物を添加して洗浄液を得た。得られた洗浄液における、洗浄剤組成物を構成する各成分の総含有量（重量％）は表6～表11に示される通りである。このようにして調製された洗浄液を洗浄方法③で洗浄液（３）として使用した。

【0069】

【表6】

表 6 テストピース1に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.1	79	78	85	83	78	78	81	81	83
	1.0	91	90	96	95	90	91	93	94	95
	5.0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
	15.0	99	99	99	99	99	99	99	99	99
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.01	75	74	80	81	74	75	79	79	80
	2.0	96	94	98	97	95	96	97	97	97
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0.05	73	72	78	77	73	71	76	76	78
	10.0	99	99	99	99	99	99	99	99	99

【0070】

【表7】

表 7 テストピース1に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	実 施 例								
		10	11	12	13	14	15	16	17	
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0.1	77	76	77	79	77	76	73	77	
	1.0	89	88	88	89	88	87	82	88	
	5.0	98	97	97	98	97	97	93	97	
	15.0	99	99	99	99	99	99	99	99	
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0.01	71	70	71	73	71	71	65	70	
	2.0	93	92	93	94	92	93	89	92	
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0.05	71	70	70	72	70	71	68	70	
	10.0	99	99	99	99	99	99	98	99	

【0071】

【表8】

表 8 テストピース1に対する洗浄性

【0072】

【表9】

	総含有量 (重量%)	実施例		比較例			
		18	19	1	2	3	4
洗浄方法①	0	0	0	0	0	0	0
	0.1	77	75	0	0	0	0
	1.0	87	84	0	0	0	5
	5.0	96	94	10	20	0	10
	15.0	99	99	15	30	5	25
洗浄方法②	0	0	0	0	0	0	0
	0.01	70	67	0	0	0	0
	2.0	91	91	10	15	0	10
洗浄方法③	0	0	0	0	0	0	0
	0.05	70	69	0	0	0	0
	10.0	99	99	13	23	0	20

10

表 9 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量	相対除去率 (%)	実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	77	75	82	81	76	75	78	79	80	90
		油分	35	30	55	50	31	32	49	48	50	93
	0.1	粒子	63	60	70	71	61	61	67	67	69	78
		油分	35	30	55	50	31	32	49	48	50	93
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2.0	粒子	85	83	91	90	84	84	88	87	88	93
		油分	41	36	65	62	39	38	55	58	60	100
	0.1	粒子	68	65	79	76	67	65	67	72	88	89
		油分	41	36	65	62	39	38	55	58	60	100
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	粒子	84	81	90	88	82	82	86	86	88	98
		油分	32	28	47	45	27	28	40	43	45	100
	0.1	粒子	55	52	70	68	53	54	63	65	67	73
		油分	32	28	47	45	27	28	40	43	45	100
洗浄方法④	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	mL**	0	0	1	1	0	0	0	0	0	2

*: 重量%; **: 発泡量

【0073】

【表10】

表 10 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量	相対除去率 (%)	実 施 例								
			11	12	13	14	15	16	17	18	19
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	粒子	91	90	90	91	90	85	90	88	90
		油分	95	100	99	98	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	79	77	78	79	77	73	78	76	78
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2.0	粒子	94	94	93	94	94	89	93	90	92
		油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	80	81	81	80	81	76	80	79	80
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5.0	粒子	98	97	98	98	98	96	97	96	98
		油分	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	0.1	粒子	74	74	74	73	73	70	72	72	73
		油分	0	0	0	0	0	0	0	0	0
洗浄方法④	0	mL**	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.0	mL**	2	7	2	1	25	26	27	2	25

*: 重量%; **: 発泡量

【0074】

【表11】

表 11 テストピース2に対する洗浄性

	総含有量 (重量%)	相対 除去率 (%)	比 較 例			
			1	2	3	4
洗浄方法①	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	1. 0	粒子	0	0	0	23
		油分	25	30	20	100
	0. 1	粒子	0	0	0	7
		油分	0	0	0	0
洗浄方法②	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	2. 0	粒子	0	10	0	30
		油分	31	33	25	100
	0. 1	粒子	0	0	0	15
		油分	0	0	0	0
洗浄方法③	0	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
	5. 0	粒子	0	10	0	27
		油分	27	30	15	100
	0. 1	粒子	0	0	0	0
		油分	0	0	0	0
洗浄方法④	0	発泡量 (mL)	0	0	0	0
	1. 0	発泡量 (mL)	0	0	0	28

【0075】3. すすぎ液の調製

すすぎ液としては超純水を使用した。超純水1500mLの入ったビーカーを2つ用意した。

【0076】4. 洗浄性評価方法

(1) テストピース1に対する洗浄性

マグネチックスターラーで、シリカ粒子を均一分散させながら50℃に保った汚染液(A)中に、直径10cmのシリコンウエハを5分間浸漬し、ウエハを汚染した。

【0077】汚染されたウエハを、以下の洗浄方法①、洗浄方法②又は洗浄方法③のいずれかの方法で洗浄した。

【0078】洗浄方法①：汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(1)中に浸漬し、30秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0079】洗浄方法②：汚染されたウエハを、60℃に保った洗浄液(2)中に浸漬し、30秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0080】洗浄方法③：汚染されたウエハを、30℃に保った洗浄液(3)中に浸漬し、30秒間超音波(38KHz)を照射しながら洗浄した後、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間洗浄した。

【0081】このようにして洗浄されたウエハを60℃に保ったすすぎ液中に浸漬し、1回/2秒の割合で上下揺動しながら3分間すすいだ。ビーカーを替えてこの操作をもう1回行った。

【0082】テストピース1に対する洗浄性は、次のように評価した。

【0083】すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する粒子数を顕微鏡で観察して数え、次式から相対粒子除去率(洗浄性)を求めた。

10 【0084】相対粒子除去率(%) = [(対照洗浄液使用時の粒子数 - 洗浄液使用時の粒子数) / (対照洗浄液使用時の粒子数)] × 100
結果を表6～表8に示す。

【0085】(2) テストピース2に対する洗浄性
テストピース1に対する洗浄性試験と同様の方法で、シリコンウエハを汚染液(B)で汚染し、汚染されたウエハの洗浄、洗浄されたウエハのすすぎを行った。テストピース2に対する洗浄性の評価は、テストピース1に対する洗浄性の評価と同様にして行った。

20 【0086】また、すすぎを終えたウエハの乾燥後、ウエハ表面に残留する有機物を溶剤で抽出し、堀場OCMA油分分析計でその有機物量を測定し、次式から相対油分除去率(洗浄性)を求めた。

【0087】相対油分除去率(%) = [(対照洗浄液使用時の有機物量 - 洗浄液使用時の有機物量) / (対照洗浄液使用時の有機物量)] × 100

【0088】ここで「対照洗浄液」とは、洗浄方法①においては、純水とアンモニア水からなるpH7.5の液体であり、洗浄方法②においては、pHが11のアンモニア水であり、洗浄方法③においては、pHが2の塩酸水溶液である。

【0089】また、テストピース2の洗浄性試験において、洗浄液の起泡性についても次のようにして試験を行った。

【0090】50mLの目盛り付きシリンダーに、洗浄方法①で洗浄液として用いる洗浄剤組成物を20mL入れ、30℃に保温後、10回上下に振とうし、10秒間静置後の泡の体積を測定した。

【0091】結果を表9～表11に示す。

40 【0092】実施例1～19の洗浄剤組成物はいずれも、比較例1～4の洗浄剤組成物に比べ良好な微粒子洗浄性を示した。さらに一般式(1)で示されるモノマーを用いて得られるポリカルボン酸化合物を用いた実施例3、4及び9の洗浄剤組成物は、より良好な微粒子洗浄性を示し、起泡性が極めて少なかった。さらに、一般式(2)又は(3)で示される化合物を洗浄剤組成物中包含する実施例10、11、13、14、及び18の洗浄剤組成物は、泡立ちが少なく、かつ油性汚れの付着した微粒子に対し優れた洗浄性を示した。

50 【0093】また、非イオン界面活性剤を添加した実施

例 1 2、1 5～1 7 及び 1 9 の洗浄剤組成物は、さらに良好な微粒子洗浄性を示した。また、微粒子と油分とで汚染したウエハの微粒子除去性を調べることで、非イオン界面活性剤の併用効果がより明確に現れた。

【0 0 9 4】エチレンオキシドとプロピレンオキシドとを付加した非イオン界面活性剤は低泡性である（実施例 1 2）。また、p H が酸性でもアルカリ性でも良好な洗浄性を示した。このことから、本発明の洗浄剤組成物の組成を適宜調整することにより、洗浄時における洗浄性と発泡性の兼ね合いに応じた洗浄剤組成物を得るこ

とができる。

【0 0 9 5】

【発明の効果】特定のポリカルボン酸化合物を含有することを特徴とする洗浄剤組成物及びその洗浄剤組成物を使用して洗浄することにより、半導体素子の製造工程において素子表面に付着した微粒子等の異物を効率良く洗浄、除去することができ、製造された半導体素子の歩留まり及び品質等の向上に寄与する。また、洗浄剤組成物の発泡性が低いため、洗浄における操作性や排水処理性を損なわない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 4 7

F I

H 0 1 L 21/304

6 4 7 A